

明細書

感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、平滑な表面を有し、耐フロー性に優れ、かつ粘着による不具合が発生し難いシートを形成でき、細線の再現性にも優れる感光性フレキソ版用組成物、該組成物に好適な感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物および該組成物を感光して得られるフレキソ版に関する。

背景技術

[0002] プラスチック容器、カートン、ビニール袋、箱および封筒などは、通常、その表面にフレキソ印刷が施されている。このフレキソ印刷に使用するフレキソ版としては、エラストマー、重合性のエチレン性不飽和单量体および光重合開始剤からなる感光性フレキソ版用組成物を感光して形成したものが多用されている。

[0003] 感光性フレキソ版用組成物は、通常、シート状に成形され、その片方の面に支持体となる可撓性シートを設け、もう一方の面に保護フィルムを設けた、複層構造を有するシートとして供給される。この複層シートの支持体の側から、光を照射して、感光性フレキソ版用組成物層の特定の厚みまで硬化させる。次いで、保護フィルムを剥がし、その面にネガフィルムを密着させた後、該ネガフィルム上から光を照射する。光が透過した部分の感光性フレキソ版用組成物は硬化し、未硬化の部分は、有機溶剤または水性溶剤などで除去することにより、凹凸の構造を有するフレキソ版が形成される。

[0004] 感光性フレキソ版用組成物には、精密な凹凸面を形成し易くする目的で、シート状に成形した際に平滑な表面を形成すること、シート状の感光性フレキソ版用組成物を保管した場合に、自重やシート上からの荷重によりシート厚みが変化し難い(耐フロー性に優れる。)ことが求められる。

また、感光性フレキソ版用組成物には、表面状態を荒らさずに保護フィルムを剥がしやすくする目的で、粘着し難いことが求められる。

勿論、高品質の印刷を施すためには、ネガフィルムにおける細線の再現性に優れ

ることが求められる。

[0005] 従来、例えば、特許文献1には、1価の脂肪族カルボン酸と1価のアルコールとのエステル化合物をカップリング剤として使用して得られた、線状の芳香族ビニルー共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体、エチレン性不飽和单量体および光重合開始剤からなる感光性フレキソ版用組成物が開示されている。しかしながら、このような組成物は、耐フロー性に優れ、細線の再現性が良好なフレキソ版が得られるものの、シート表面の平滑性が不十分で、粘着しやすい場合があった。

[0006] また、特許文献2には、ステレンー共役ジエンーステレンブロック共重合体中の共役ジエン単位を選択的に水素添加して得られる水添ブロック共重合体、エチレン性不飽和单量体および光重合開始剤からなる感光性フレキソ版用組成物が開示されている。しかしながら、このような組成物は、粘着による不具合が少なく、細線の再現性に優れるフレキソ版が得られるものの、シート表面の平滑性および耐フロー性に劣る場合があった。

[0007] さらに、特許文献3には、ブロック共重合体組成物、エチレン性不飽和单量体および光重合開始剤からなる感光性フレキソ版用組成物であって、該ブロック共重合体組成物が、芳香族ビニル单量体単位量が5ー25重量%である芳香族ビニルー共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体、および重量平均分子量が1,000ー35,000の芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体を含む感光性フレキソ版用組成物が開示されている。しかしながら、このような組成物は、細線の再現性に優れるフレキソ版が得られるものの、シート表面の平滑性および耐フロー性に劣っていたり、粘着による不具合が発生したりする場合があった。

[0008] 特許文献1:特公平7-72795号公報
特許文献2:特開平10-288838号公報
特許文献3:特表2002-519465号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、上記事情に鑑み、平滑な表面を有し、耐フロー性に優れ、かつ粘着による不具合が発生し難いシートを形成でき、細線の再現性にも優れる感光性

フレキソ版用組成物、該組成物に好適な感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物および該組成物を感光して得られるフレキソ版を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために銳意研究を行った結果、特定のカップリング剤を使用して得られる3分岐型の芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体を含むブロック共重合体組成物を用いることにより、前記の目的が達成できることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

[0011] かくして、本発明によれば、下記一般式(a1)～(a3)で示されるブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体(a)および下記一般式(b)で示されるブロック共重合体(b)を含み、

(a)をWa重量%、

(a1)、(a2)および(a3)をそれぞれW2、W3およびW4重量%、

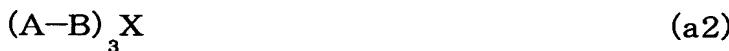
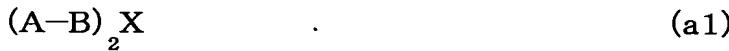
(b)をWb重量%とした場合に、

$$Wa = 50 \sim 100 \text{ 重量\%}$$

$$Wb = 0 \sim 50 \text{ 重量\%}$$

$$2.5 \leq (2 \times W2 + 3 \times W3 + 4 \times W4) / (W2 + W3 + W4) \leq 3.8$$

を満足することを特徴とする感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物が提供される。



(但し、一般式a1、a2、a3およびbにおいては、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックであり、Bは共役ジエン単量体の重合体ブロックであり、Xは、アルコキシル基、エステル基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を2以上有するカップリング剤の残基である。)

[0012] また、本発明によれば、上記の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物、エチレン性不飽和化合物および光重合開始剤を含む感光性フレキソ版用組成物が提供

される。

さらに、本発明によれば、上記の感光性フレキソ版用組成物を感光して得られるフレキソ版が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、平滑な表面を有し、耐フロー性に優れ、かつ粘着による不具合が発生し難いシートを形成でき、細線の再現性にも優れる感光性フレキソ版用組成物、該組成物に好適な感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物および該組成物を感光して得られるフレキソ版が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明について詳述する。

(感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物)

本発明の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物は、下記一般式(a1)～(a3)で示されるブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体(a)および下記一般式(b)で示されるブロック共重合体(b)を含み、

(a)をWa重量%、

(a1)、(a2)および(a3)をそれぞれW2、W3およびW4重量%、

(b)をWb重量%とした場合に、

$$Wa = 50 \sim 100 \text{ 重量\%}$$

$$Wb = 0 \sim 50 \text{ 重量\%}$$

$$2.5 \leq (2 \times W2 + 3 \times W3 + 4 \times W4) / (W2 + W3 + W4) \leq 3.8$$

を満足することを特徴とする感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物。



(但し、一般式a1、a2、a3およびbにおいては、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックであり、Bは共役ジエン単量体の重合体ブロックであり、Xは、アルコキシル基、エステル基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を2以上有するカ

ップリング剤の残基である。)

[0015] 前記のブロック共重合体(a)は、前記一般式(a1)～(a3)で示される各ブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体であって、ただひとつのブロック共重合体であっても、2種以上のブロック共重合体からなる混合物であってもよい。ブロック共重合体(a)の含有量Waは、感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物全量に対して、50～100重量%、好ましくは55～95重量%、より好ましくは55～90重量%である。この含有量が少ないと、耐フロー性に劣り、粘着し易くなり、かつ細線の再現性が低下する。

[0016] 本発明においては、前記一般式(a1)、(a2)および(a3)で示される各ブロック共重合体の該感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物中における重量割合(%)を、それぞれ、W2、W3およびW4とした時に、下記式(1)を満足することが必須の条件であり、下記式(2)を満足することが好ましい。

$$2.5 \leq (2 \times W2 + 3 \times W3 + 4 \times W4) / (W2 + W3 + W4) \leq 3.8 \quad (1)$$

$$2.8 \leq (2 \times W2 + 3 \times W3 + 4 \times W4) / (W2 + W3 + W4) \leq 3.5 \quad (2)$$

前記式(1)の下限が2.5未満であると、耐フロー性に劣り、粘着し易くなる。また、前記式(1)の上限が3.8を超えると、平滑性に劣り、細線の再現性が低下する。

[0017] 前記一般式(a1)～(a3)においては、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックであり、Bは共役ジエン単量体の重合体ブロックであり、Xは、アルコキシル基、エステル基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を2以上有するカップリング剤の残基を表す。

[0018] Aを構成する芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどが挙げられる。なかでも、スチレンが好ましい。

重合体ブロックAは、芳香族ビニル単量体のみを重合して得られる重合体ブロックであることが好ましいが、芳香族ビニル単量体と共に重合可能な他の単量体を共重合したものであってもよい。他の単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン単量体が典型的なものとして挙げられる。他の単量体を共重合する場合は、重合体ブロックA中における他の単量体単位の割合を10重量%以下に

することが好ましい。

[0019] 重合体ブロックAの重量平均分子量は、好ましくは5,000～50,000、より好ましく8,000～40,000である。

[0020] Bを構成する共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペントジエンなどが挙げられる。なかでも、1,3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、イソプレンがより好ましい。これらの共役ジエン単量体は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

重合体ブロックBは、共役ジエン単量体のみを重合して得られる重合体ブロックであることが好ましいが、共役ジエン単量体と共に重合可能な他の単量体を共重合したものであってもよい。他の単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体が典型的なものとして挙げられる。他の単量体を共重合する場合は、重合体ブロックB中における他の単量体単位の割合を10重量%以下にすることが好ましい。

[0021] 重合体ブロックAと重合体ブロックBとの合計量に対する、芳香族ビニル単量体単位の含有量は、好ましくは5～25重量%、より好ましくは10～20重量%、特に好ましくは13～17重量%である。芳香族ビニル単量体単位の含有量が上記範囲にあると、耐フロー性と粘着性のバランスに優れ、細線の再現性により優れる感光性フレキソ版用組成物が得られ、フレキソ印刷に適した柔軟性を有するフレキソ版が製造できる。

[0022] A-Bブロック共重合体部分の重量平均分子量は、好ましくは50,000～200,000、より好ましくは55,000～150,000である。この重量平均分子量が上記範囲にあれば、平滑性と粘着性とのバランスに優れるシートが得られる。

[0023] 前記一般式(a1)～(a3)におけるXは、アルコキシル基、エステル基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を2以上有するカップリング剤の残基を表す。

カップリング剤として使用する化合物は、アルコキシル基、エステル基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を2以上有する化合物である。中でも、アル

コキシル基を2以上有するカップリング剤が好ましい。

本発明においては、前述のカップリング剤を使用して得られるブロック共重合体を含むことが必須であり、四塩化珪素、ジメチルジクロロシランなどのハロゲン含有カップリング剤を使用して得られるブロック共重合体を用いても、本願の目的を達成することはできない。

- [0024] アルコキシル基を2以上有するカップリング剤としては、例えば、テトラメトキシ錫、テトラエトキシ錫などの有機錫化合物；ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ビス(トリメトキシシリル)エタンなどの有機珪素化合物などが挙げられる。これらのカップリング剤は、単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。上記の中でも、有機珪素化合物が好ましく、アルコキシル基を4つ有する有機珪素化合物がより好ましく、テトラメトキシシランが特に好ましく使用できる。
- [0025] アルコキシル基を有するカップリング剤の場合、アルコキシル基1つに対して1つの活性なA-Bブロック重合体鎖が反応し得るので、カップリング剤中のアルコキシル基の数に相当するカップリング体が生成し得る。しかしながら、反応条件によっては、カップリング剤中のアルコキシル基の一部が反応し、残部はそのまま残存するか、または、カップリング反応以降の処理工程においてその残部が変性される場合もある。
- [0026] エステル基を2以上有するカップリング剤としては、例えば、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチルなどの脂肪族ジカルボン酸と1価のアルコールとのジエステル化合物；フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチルなどの芳香族ジカルボン酸と1価のアルコールとのジエステル化合物；などが挙げられる。これらのカップリング剤は、単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。上記の中でも、脂肪族ジカルボン酸と1価のアルコールとのジエステル化合物が好ましく、アジピン酸ジエチルがより好ましく使用できる。
- [0027] エステル基を2以上有するカップリング剤の場合、エ斯特ル基1つに対して2つの活性なA-Bブロック重合体鎖が反応し得るので、カップリング剤中のエ斯特ル基数の2倍に相当するカップリング体が生成し得る。しかしながら、反応条件によっては、エス

テル基1つに対して、1つの活性なA-Bブロック重合体鎖が反応しただけに留まる場合もある。

[0028] エポキシ基を2以上有するカップリング剤としては、例えば、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエータル、ペントエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ジグリセロールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘキサグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエンなどが挙げられる。これらのカップリング剤は、単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。上記の中でも、エポキシ基を4つ有するものが好ましく、ペントエリスリトールテトラグリシジルエーテルがより好ましく使用できる。

[0029] エポキシ基を有するカップリング剤の場合、エポキシ基1つに対して1つの活性なA-Bブロック重合体鎖が反応し得るので、カップリング剤中のエポキシ基の数に相当するカップリング体が生成し得る。しかしながら、反応条件によっては、カップリング剤中のエポキシ基の一部が反応し、残部はそのまま残存するか、または、カップリング反応以降の処理工程においてその残部が変性される場合もある。

[0030] 本発明におけるブロック共重合体(b)は、前記一般式(b)で示されるものである。前記一般式(b)においては、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックであり、Bは共役ジエン単量体の重合体ブロックであることを示す。

ブロック共重合体(b)における重合体ブロックAおよびBは、それぞれ、ブロック共重合体(a)において説明したと同様である。

[0031] 本発明においては、一本の活性なA-Bブロック重合体鎖とカップリング剤1分子とが反応して得られる下記一般式(b1)または(b2)に相当する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体も、ブロック共重合体(b)に含めるものとする。



(但し、一般式(b1)および(b2)においては、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックであり、Bは共役ジエン単量体の重合体ブロックであり、Xは、アルコキシル基、

エステル基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を2以上有するカッピング剤の残基である。)

なお、一般式(b1)および(b2)における、A、BおよびXは、それぞれ、ブロック共重合体(a)において説明したと同様である。

- [0032] ブロック共重合体(b)の芳香族ビニル単量体単位の含有量は、好ましくは5～25重量%、より好ましくは10～20重量%、特に好ましくは13～17重量%である。芳香族ビニル単量体単位の含有量が上記範囲にあると、耐フロー性と粘着性のバランスに優れ、細線の再現性により優れる感光性フレキソ版用組成物が得られ、フレキソ印刷に適した柔軟性を有するフレキソ版が製造できる。
- [0033] ブロック共重合体(b)の重量平均分子量は、好ましくは50,000～200,000、より好ましくは55,000～150,000である。この重量平均分子量が上記範囲にあれば、平滑性と粘着性とのバランスに優れるシート状の感光性フレキソ版用組成物が得られる。
- [0034] ブロック共重合体(b)の含有量Wbは、感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物全量に対して、0～50重量%、好ましくは5～45重量%、より好ましくは10～45重量%である。この含有量が多いと、耐フロー性に劣り、粘着し易くなり、かつ細線の再現性が低下する。
- [0035] 本発明の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物全体に対する芳香族ビニル単量体単位の含有量は、好ましくは5～25重量%、より好ましくは10～20重量%、特に好ましくは13～17重量%である。芳香族ビニル単量体単位の含有量が上記範囲にあると、耐フロー性と粘着性のバランスに優れ、細線の再現性により優れる感光性フレキソ版用組成物が得られ、フレキソ印刷に適した柔軟性を有するフレキソ版が製造できる。
- [0036] 本発明の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物全体の重量平均分子量は、好ましくは100,000～500,000、より好ましくは150,000～400,000である。この重量平均分子量が上記範囲にあれば、耐フロー性、平滑性および粘着性のバランスにより優れるシート状の感光性フレキソ版用組成物が得られる。
- [0037] 本発明の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物中の共役ジエン単量体単位

全量に対するビニル結合単位の割合(ビニル含量)は、特に限定されないが、通常、70重量%以下、好ましくは3～60重量%、より好ましくは5～40重量%である。

[0038] 本発明の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体(a1)0～20重量%、ブロック共重合体(a2)40～100重量%、ブロック共重合体(a3)0～50重量%、および前記一般式(b)で示されるブロック共重合体(b)0～50重量%を含むものであることが好ましく、ブロック共重合体(a1)0～15重量%、ブロック共重合体(a2)40～95重量%、ブロック共重合体(a3)0～45重量%およびブロック共重合体(b)5～45重量%を含むものであることがより好ましく、ブロック共重合体(a1)0～10重量%、ブロック共重合体(a2)45～95重量%、ブロック共重合体(a3)0～45重量%およびブロック共重合体(b)10～45重量%を含むものであることが特に好ましい。

[0039] 本発明の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物は、前述の一般式(a1)～(a3)および(b)に相当するブロック共重合体をそれぞれ製造して、本発明の規定を満足するように混合して製造してもよいし、複数の混合物からなる組成物を一連の重合操作によって製造してもよい。生産性に優れる点で、後者の方法が好ましい。

いずれの方法においても、常法、いわゆるアニオンリビング重合法により、ブロック共重合体を製造することができる。

[0040] 感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物を、一連の重合操作によって製造して得る場合、以下のようにして行なうことができる。

(工程1)不活性溶媒中、アニオン重合触媒の存在下で、芳香族ビニル単量体を重合して、重合体鎖末端に活性末端を有する、芳香族ビニル重合体ブロックを生成させる。

(工程2)引き続き、共役ジエン単量体を重合して、重合体鎖末端に活性末端を有する、芳香族ビニル重合体ブロック-共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体を生成させる。

(工程3)次いで、カップリング剤を添加し、前記の重合体鎖末端に活性末端を有するブロック共重合体とカップリング反応させて、所望のカップリング体を生成させる。

(工程4)所望により、重合停止剤を添加して重合反応を停止した後、不活性溶媒を除去して、ブロック共重合体組成物を得る。

[0041] 前記(工程1)においては、シクロヘキサン、ヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒が使用でき、アニオン重合触媒としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムなどが使用できる。アニオン重合触媒の使用量は、最終的に得られるブロック共重合体組成物の組成比や重量平均分子量が所望の範囲になるよう適宜選択する。

[0042] 前記(工程2)においては、重合発熱量を制御する目的で、共役ジエン単量体を反応系に添加しながら重合することが好ましく、共役ジエン単量体がほぼ定量的に反応するまで、重合反応を継続することが好ましい。

なお、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、エチレングリコールジブチルエーテルなどのビニル化剤を適宜使用することにより、共役ジエン単量体単位全量に対するビニル結合単位の割合(ビニル含量)を所望の値に調節することもできる。このビニル化剤は、前記(工程1)において、予め反応器に添加しておくこともできる。

[0043] 前記(工程3)においては、カップリング剤の使用量は、各カップリング体の組成比が所望の範囲になるよう適宜選択する。

[0044] 前記(工程4)においては、ブロック共重合体組成物を取得するに際して、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどの酸化防止剤をブロック共重合体組成物溶液に添加してもよい。

なお、前記の(工程2)と(工程3)の間に、反応系内の重合体鎖末端に活性末端を有するブロック共重合体の一部を不活性化する量の重合停止剤を添加して、予め、所望量のブロック共重合体(b)を生成させることもできる。

[0045] 以上のようにして得られたブロック共重合体組成物を含有する溶液から、スチームストリッピング法などを用いて不活性溶媒を除去し、該ブロック共重合体組成物の固体物を取得することができる。

[0046] (感光性フレキソ版用組成物)

本発明の感光性フレキソ版用組成物は、上記の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物、エチレン性不飽和化合物および光重合開始剤を含む。

感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物の使用量は、感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物およびエチレン性不飽和化合物の合計量に対して、好ましくは40～95重量%、より好ましくは50～95重量%である。

[0047] エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどの2価アルコールのジアクリレートまたはジメタアクリレート；トリメチロールプロパンのトリアクリレートまたはトリメタクリレート；ペントエリスリトールのテトラアクリレートまたはテトラメタクリレート；N, N'-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、N, N'-ヘキサメチレンビスマタクリルアミド、ジアセトニアクリルアミド、ジアセトメタクリルアミド、ステレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどが挙げられる。これらは、単独でも使用しても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

エチレン性不飽和化合物の使用量は、感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物およびエチレン性不飽和化合物の合計量に対して、好ましくは5ー60重量%、より好ましくは5ー50重量%である。

[0048] 感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物およびエチレン性不飽和化合物の合計量は、感光性フレキソ版用組成物全量に対して、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上、特に好ましくは70重量%以上である。

[0049] 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -メチルベンゾインメチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、 α -t-ブチルベンゾイン、アントラキノン、ベンズアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-クロルアントラキノン、2-2'ージメトキジフェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシフェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ピパロインなどが挙げられる。これらは、単独で使用しても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

光重合開始剤の使用量は、感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物およびエチレン性不飽和化合物の合計量に対して、好ましくは0. 1ー5重量%である。

[0050] 本発明においては、上記以外の成分も必要に応じて感光性フレキソ版用組成物中に添加することができる。このような成分としては、例えば、可塑剤、熱重合抑制剤、酸化防止剤、オゾン亀裂防止剤、染料、顔料、充填剤、フォトクロミズムを示す添加

剤、還元剤、レリーフ構造を改善する薬剤、架橋剤、流れ改良剤、離型剤、などが挙げられる。

[0051] 可塑剤は、通常、感光性フレキソ版用組成物の製造および成形をし易くしたり、未露光部分の除去を促進させたり、露光硬化部分の硬さを調節したりする目的で用いられる。

可塑剤としては、例えば、ナフテン油やパラフィン油のような炭化水素油；液状1, 2-ポリブタジエン、液状1, 4-ポリブタジエン及びこれらの水酸化物またはカルボキシル化物；液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体及びこのカルボキシル化物；液状スチレン-ブタジエン共重合体およびこのカルボキシル化物；分子量3, 000以下の低分子量ポリスチレン、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、石油樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリテルペン樹脂などがあげられる。これらは、単独で使用しても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。目標とする特性に応じて、通常、感光性フレキソ版用組成物中に2~50重量%の範囲で添加される。

[0052] 熱重合抑制剤は、感光性フレキソ版用組成物を調製する際に、意図しないエチレン性不飽和化合物の熱重合を防止する目的で用いられる。

熱重合抑制剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メキシフェノール、p-t-ブチルカテコール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロールなどのフェノール類；ベンズキノン、p-トルキノン、p-キシロキノンなどのキノン類；フェニル- α -ナフチルアミンなどのアミン類などが挙げられる。これらは、単独で使用しても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

熱重合抑制剤の使用量は、通常、感光性フレキソ版用組成物中、0. 001~2重量%である。

[0053] 本発明の感光性フレキソ版用組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、ニーダー、ロールミル、バンパリー、単軸または多軸の押出機などを用いて、該組成物を構成する成分を混練することにより製造できる。得られた組成物は、通常、単軸または多軸の押出機、圧縮成形機、カレンダー成形機などの成形機を用いて、所望の厚さを有するシート状成形物に成形される。なお、単軸または多軸の押出機を用いた場合には、感光性フレキソ版用組成物の調製とシート状成形物への成形を同

時に行なうこともできる。

また、感光性フレキソ版用組成物を構成する成分を、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランなどの適当な溶媒に溶解し、この溶液を枠型の中に注入し溶媒を蒸発させることにより、シート状の感光性フレキソ版用組成物を製造することもできる。

- [0054] シートの厚みは、通常、0.1～20mm、好ましくは1～10mmである。
- [0055] シート状の感光性フレキソ版用組成物は、貯蔵または操作時における、感光性フレキソ版用組成物の汚染や損傷を防止するために、その表面にポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂からなる透明なシートまたはフィルムを、ベースシート層または保護フィルム層として設けることができる。
- [0056] シート状の感光性フレキソ版用組成物の表面には、該組成物表面の粘着性を抑え、光照射後のネガフィルムの再利用を可能にするために、可撓性に富んだ薄い被覆材層を設けてもよい。この場合、感光性フレキソ版用組成物の露光を完了した後、未露光部分を溶剤で除去する際に、該被覆材層も同時に除去されなければならない。該被覆材層としては、通常、可溶性ポリアミド、セルロース誘導体などが多用される。
- [0057] (フレキソ版)

本発明のフレキソ版は、上記の感光性フレキソ版用組成物を感光して得られる。

- [0058] フレキソ版の製造は、通常、以下の工程に従い行なわれる。
 - (1)保護フィルム、シート状の感光性フレキソ版用組成物層およびベースシートからなる複層シートのベースシート側から、光を照射して、感光性フレキソ版用組成物層の特定の厚みに達するまで硬化させる。
 - (2)保護フィルムを剥がし、ネガフィルムを密着させ、ネガフィルム上から、波長230～450nm、好ましくは350～450nmの光を照射して、感光性フレキソ版用組成物層を露光する。この露光により、感光性フレキソ版用組成物層の光が透過した部分が硬化する。
 - (3)感光性フレキソ版用組成物層の未露光部は未硬化の状態であるので、その部分を除去する(現像)。
 - (4) (3)において、通常、溶剤を用いて未硬化の部分を除去するので、フレキソ版中

に残存する溶剤を乾燥させる。

(5) 所望により、後露光する。

[0059] 前記(3)の現像(未露光部分の除去)工程では、通常、溶剤が用いられる。

溶剤としては、例えば、n-ヘキサン、n-ブタン、オクタン、石油エーテル、ナフサ、リモネン、テルペソ、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼンなどの脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類;ジ-n-ブチルエーテル、ジ-t-ブチルエーテルなどのエーテル類;メチルアセテート、エチルアセテートなどのエステル類;塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらは、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、上記溶剤に、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコールを所望量添加して使用することもできる。

なお、上記溶剤の存在下に、ブラシなどを用いて機械的な力を加えることにより、現像の迅速化を図ることもできる。

[0060] 本発明のフレキソ版は、ネガフィルムの細線の再現性に優れ、適度な柔軟性を有しているので、被印刷物の材質や表面形状に影響されることなく、高品質のフレキソ印刷を行なうことができる。

被印刷物としては、例えば、紙、段ボール、木材、金属、ポリエチレンフィルム、ポリエチレンシート、ポリプロピレンフィルム、ポリプロピレンシートなど種々のものに適用できる。

実施例

[0061] 以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、実施例中の「%」および「部」は特に断りのない限り、重量基準である。

[0062] [評価方法]

(重合体の重量平均分子量)

テトラヒドロフランを溶離液とした、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析により測定し、標準ポリスチレン換算値として求めた。

(各プロック共重合体の比率)

テトラヒドロフランを溶離液とした、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析により測定し、その測定チャートから、スチレン-イソプレンジブロック共重合体、カップリング剤を介して2つのスチレン-イソプレンジブロック共重合体が結合したカップリング体(2分岐体)、カップリング剤を介して3つのスチレン-イソプレンジブロック共重合体が結合したカップリング体(3分岐体)およびカップリング剤を介して4つのスチレン-イソプレンジブロック共重合体が結合したカップリング体(4分岐体)に相当するピーク面積を求め、各ブロック共重合体の重量比を計算した。

(関係式による数値計算)

上記の結果から、2分岐体、3分岐体および4分岐体の全組成物に対する割合(重量%)を、それぞれ、W2、W3、W4とした時、下記式(3)に基づき、数値を計算した。

$$(2 \times W2 + 3 \times W3 + 4 \times W4) / (W2 + W3 + W4) \quad (3)$$

(スチレン単位量)

ブロック共重合体中のスチレン単位量は、¹H-NMR分析により求めた。

(ビニル含量)

ブロック共重合体組成物中のイソプレン単位全量に対する、ビニル結合単位量の割合(ビニル含量)は、¹H-NMR分析により求めた。

[0063] (シートの平滑性)

得られた複層シートの片面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、感光性フレキソ版用組成物表面を露出させ、24時間放置した。その後、感光性フレキソ版用組成物表面の表面状態を肉眼で観察し、以下の基準で判定した。なお、サンプル数は10とした。

5点：全てのサンプルで、表面は平滑である。

4点：小さい凹凸の表面形状を有するサンプルが1個ある。

3点：凹凸の表面形状を有するサンプルが1個以上ある。

2点：大きな凹凸の表面形状を有するサンプルが1個以上ある。

1点：きれいなシートが成形できない。

[0064] (シートの耐フロー性)

得られた複層シートの両面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、感光性

フレキソ版用組成物のシートを取り出した。該シートを、JIS K 6251で規定する3号ダンベルで打ち抜いてサンプルとした。

ダンベル形状のサンプルの中心部に、20mmの間隔で評線を引き、それを垂直に保持した。室温で、適時観察しながら、評線間距離が22mm(伸び率10%)を超える時間を測定した。なお、最大で240時間観察した。

[0065] (シートの粘着性)

得られた複層シートの片面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、感光性フレキソ版用組成物表面を露出させた。該感光性フレキソ版用組成物表面を指で触ることにより、以下の基準に基づき、感光性フレキソ版用組成物表面の粘着性を判定した。

○:粘着性は、実用上問題ない。

△:やや粘着し易い。

×:粘着し易いので、実用上問題がある。

[0066] (細線の再現性)

得られた複層シートの片面を、紫外線露光機(日本電子精機製JE-A2-SS型)を用いて、硬化層の厚さが1.5mm程度となるように露光した。次いで、露光していない面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、再現性評価用のネガフィルムを表面に密着させて、この面を前記光源で15分間露光した。その後、ネガフィルムを剥がし、トリクロロエタン/イソプロピルアルコール(混合比率=80/20)の混合溶剤で未露光部分を溶解除去した。

50°Cで30分乾燥した後、さらに前記光源で10分間後露光して、フレキソ版を得た。このフレキソ版表面を、50倍の実体顕微鏡を用いて観察し、凸画像部の細線の再現状態と、凹画像部の細線の彫れの状態を観察し、下記の基準により評価し、両者の合計点数で示す。

[0067] (0.2mm幅の凸細線再現性)

凸細線の形状にゆがみ、太りがなく、ネガと同一の幅で再現している場合を「完全に再現されている状態」とし、下記の基準により評価した。

3点:ネガが完全に再現されている状態。

2点:ネガがほぼ再現されている状態。

1点:ネガの再現が不完全である状態。

[0068] (0.7mm幅の凹細線再現性)

凹細線の形状に波状のギザギザがなく、エッジがシャープであり、凹細線の溝が深く彫られている状態を「完全に再現されている状態」とし、次の基準で評価した。

3点:凹細線の溝が深く、エッジもシャープに彫られている。

2点:凹細線の溝は若干浅いが、実用上は支障がない。

1点:凹細線の溝の彫れが浅く、実用上支障がある。

[0069] (実施例1)

耐圧反応器に、シクロヘキサン112部、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(「TMEDA」と略号で示す。)0.0012部およびスチレン7.2部を添加し、40°Cで攪拌しているところにn-ブチルリチウム0.0441部を添加し、50°Cに重合温度を上げながら1時間重合した。この時点でのスチレンの重合転化率は、ほぼ100%であった。その重合溶液の一部を採取し、ポリスチレンを取り出した後、重量平均分子量を測定した。その結果を表1に示す。

引き続き、イソプレン40.8部を1時間に亘り連続的に添加した。イソプレンの添加を完了した後、さらに1時間重合した。なお、重合温度は50~60°Cを維持するように温度制御した。この時点での重合転化率は、ほぼ100%であった。その重合溶液の一部を採取し、ジブロック共重合体を取り出した後、重量平均分子量を測定した。その結果を表1に示す。

[0070] 次いで、カップリング剤としてテトラメトキシシラン0.0254部を添加して2時間カップリング反応を行なった。この後、重合停止剤としてメタノール0.1部を添加して反応を停止した。

得られた重合体溶液に、重合体100部あたり、酸化防止剤として2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.3部を添加した後、該溶液を少量ずつ85~95°Cに加熱した温水中に滴下して溶媒を揮発させた。得られた析出物を粉碎し、85°Cで熱風乾燥し、ブロック共重合体組成物Iを得た。ブロック共重合体組成物Iの重量平均分子量、ビニル含量、スチレン単位量、および各ブロック共重合体の重量比率を測定し、その結果

を表1に示す。また、関係式により計算される数値を表1に示す。

[0071] ブロック共重合体組成物Iを100部、液状ポリブタジエン(NISSO-PB-B-1000:日本曹達(株)製)10部、および2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール2部を、ニーダー混練機を用いて、170°Cで混練した。引き続き、混練温度を130°Cに降温し、1, 4-ブタンジオールジアクリレート5部、ヘキサンジオールジメタクリレート5部、メチルハイドロキノン0. 01部およびベンゾインインソプロピルエーテル0. 8部を添加して混練して、感光性フレキソ版用組成物を得た。

[0072] 上記の感光性フレキソ版用組成物を、ロールミルを用いて混練した後、厚さ3. 2mmのシート状に成形した。該シートを厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムで挟み、それを120°Cで圧縮成形して、厚みが3mmの複層シートを得た。このシートを用いて、平滑性、耐フロー性、粘着性および細線の再現性の評価を行い、その結果を表1に示す。

[0073] (実施例2~4)

表1に示す重合処方に変更した以外は、実施例1と同様に重合して、ブロック共重合体組成物II~IVを得た。これらのブロック共重合体組成物の物性を表1に示す。ブロック共重合体組成物Iに代えて、ブロック共重合体組成物II~IVを用いる以外は、実施例1と同様に複層シートを得た。それらの平滑性、耐フロー性、粘着性および細線の再現性の評価を行い、結果を表1に示す。

[0074] (比較例1)

耐圧反応器に、シクロヘキサン112部、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン('TMEDA'と略号で示す。)0. 0012部およびスチレン7. 2部を添加し、40°Cで攪拌しているところにn-ブチルリチウム0. 0441部を添加し、50°Cに重合温度を上げながら1時間重合した。この時点でのスチレンの重合転化率は、ほぼ100%であった。その重合溶液の一部を採取し、ポリスチレンを取り出した後、重量平均分子量を測定した。その結果を表1に示す。

引き続き、イソブレン40. 8部を1時間に亘り連続的に添加した。イソブレンの添加を完了した後、さらに1時間重合した。なお、重合温度は50~60°Cを維持するように温度制御した。この時点での重合転化率は、ほぼ100%であった。

反応器から、重合溶液全体の50%に相当する重合溶液を抜き出した後、カップリング剤としてテトラメトキシシラン0.0127部を添加して2時間カップリング反応を行なった。この後、重合停止剤としてメタノール0.1部を添加して反応を停止した。

反応器から抜き出した重合溶液に、重合停止剤としてメタノール0.1部を添加して反応を停止し、その一部を採取し、ジブロック共重合体を取り出した後、重量平均分子量を測定した。その結果を表1に示す。

[0075] ジブロック共重合体溶液とカップリング反応後の重合体溶液を混合した後、全重合体100部あたり、酸化防止剤として2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.3部を添加し、次いで、該重合体溶液を少量ずつ85~95℃に加熱した温水中に滴下して溶媒を揮発させた。得られた析出物を粉碎し、85℃で熱風乾燥し、ブロック共重合体組成物Vを得た。ブロック共重合体組成物Vの重量平均分子量、ビニル含量、ステレン単位量、および各ブロック共重合体の重量比率を測定し、その結果を表1に示す。また、関係式により計算される数値を表1に示す。

[0076] ブロック共重合体組成物Iに代えて、ブロック共重合体組成物Vを用いる以外は、実施例1と同様に複層シートを得た。その平滑性、耐フロー性、粘着性および細線の再現性の評価を行い、結果を表1に示す。

[0077] (比較例2および3)

表1に示す重合処方に変更した以外は、実施例1と同様に重合して、ブロック共重合体組成物VIおよびVIIを得た。これらのブロック共重合体組成物の物性を表1に示す。

ブロック共重合体組成物Iに代えて、ブロック共重合体組成物VIおよびVIIを用いる以外は、実施例1と同様に複層シートを得た。それらの平滑性、耐フロー性、粘着性および細線の再現性の評価を行い、結果を表1に示す。

[0078] [表1]

表1

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
重合処方(部)							
スチレン	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
ヘーブチルリチウム	0.0441	0.0443	0.0439	0.0441	0.0441	0.0445	0.0449
TMEDA	0.0012	0.00121	0.00119	0.0417	0.0012	0.00121	0.00122
イソブレン	40.8	40.8	40.8	40.8	40.8	40.8	40.8
カップリング剤種類	テトラメチルキシリジン	アジピン酸ジエチル	ベンタエリスリトリールテトラメチルキシリジン	テトラメチルキシリジン	テトラクロロジメチルトリメチルシリジン	メチルトリメチルシリジン	
カップリング剤量(部)	0.0254	0.0358	0.0556	0.0254	0.0127	0.0284	0.0326
ポリスチレンブロックの重量平均分子量	10,500	10,400	10,500	10,500	10,500	10,500	10,300
スチレン-イソブレンジブロック共重合体の重量平均分子量	97,500	97,200	98,000	95,600	97,500	96,800	95,900
ブロック共重合体組成物	I	II	III	IV	V	VI	VII
組成物全体の重量平均分子量	231,700	257,000	230,600	217,000	164,600	327,300	160,200
スチレン単位含有量(wt%)	15.1	15.1	15	15.1	14.9	15.2	15.3
ビニル含量(wt%)	7	8	9	20	7	9	7
各ブロック共重合体の割合(wt%)							
2分塊体	: (A-B)2X	2	1	2	1	1	0
3分塊体	: (A-B)3X	60	55	51	62	30	7
4分塊体	: (A-B)4X	13	27	18	8	6	87
スチレン-イソブレンジブロック共重合体 : A-B	25	17	29	29	63	6	30
関係式		3.1	3.3	3.2	3.1	3.1	3.9
透光性フレキソ版用組成物の特性							
シートの平滑性(点)	5	4	5	5	5	3	5
シートの耐フロー性(時間)	240	240	240	240	24	192	90
シートの粘着性	○	○	○	○	×	○	△
組線の再現性(点)	6	6	6	6	5	3	5

[0079] 表1から次のようなことがわかる。

スチレンーイソプレンジブロック共重合体の含有量が、本発明で規定する範囲を超えるブロック共重合体組成物Vを用いると、シートの耐フロー性に劣り、極めて粘着し易い感光性フレキソ版用組成物となる(比較例1)。

4分岐体の含有割合が多いために、本発明で規定する関係式の上限を超えるブロック共重合体組成物VIを用いると、シートの平滑性に劣り、耐フロー性も低下し、細線の再現性に劣るフレキソ版となる(比較例2)。

2分岐体の含有割合が多いために、本発明で規定する関係式の下限を下回るブロック共重合体組成物VIIを用いると、シートの耐フロー性および粘着性に劣る感光性フレキソ版用組成物となる(比較例3)。

以上の比較例に比べ、本発明の範囲内にあるブロック共重合体組成物I～IVを用いると、平滑な表面を有し、耐フロー性に優れ、かつ粘着による不具合が発生し難いシートが得られ、かつ、細線の再現性に優れたフレキソ版が得られている(実施例1～4)。

請求の範囲

[1] 下記一般式(a1)～(a3)で示されるブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体(a)および

下記一般式(b)で示されるブロック共重合体(b)を含み、

(a)をWa重量%、

(a1)、(a2)および(a3)をそれぞれW2、W3およびW4重量%、

(b)をWb重量%とした場合に、

Wa=50～100重量%

Wb=0～50重量%

2.5≤(2×W2+3×W3+4×W4)/(W2+W3+W4)≤3.8

を満足することを特徴とする感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物。

(A-B)₂X (a1)

(A-B)₃X (a2)

(A-B)₄X (a3)

A-B (b)

(但し、一般式a1、a2、a3およびbにおいては、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックであり、Bは共役ジエン単量体の重合体ブロックであり、Xは、アルコキシル基、エステル基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を2以上有するカップリング剤の残基である。)

[2] ブロック共重合体組成物中の芳香族ビニル単量体単位含有量が5～25重量%である請求項1記載の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物。

[3] ブロック重合体組成物の重量平均分子量が100,000～500,000である請求項1記載の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物。

[4] ブロック共重合体(a1)0～20重量%、ブロック共重合体(a2)40～100重量%、ブロック共重合体(a3)0～50重量%およびブロック共重合体(b)0～50重量%を含む請求項1記載の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物。

[5] ブロック共重合体(a)55～95重量%およびブロック共重合体(b)5～45重量%を含む請求項1記載の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物。

- [6] ブロック共重合体(a1)0～15重量%、ブロック共重合体(a2)40～95重量%、ブロック共重合体(a3)0～45重量%およびブロック共重合体(b)5～45重量%を含む請求項5記載の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物。
- [7] ブロック共重合体(a)55～90重量%およびブロック共重合体(b)10～45重量%を含む請求項1記載の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物。
- [8] ブロック共重合体(a1)0～10重量%、ブロック共重合体(a2)45～90重量%、ブロック共重合体(a3)0～45重量%およびブロック共重合体(b)10～45重量%を含む請求項7記載の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物。
- [9] 請求項1～8のいずれかに記載の感光性フレキソ版用ブロック共重合体組成物、エチレン性不飽和化合物および光重合開始剤を含む感光性フレキソ版用組成物。
- [10] 請求項9記載の感光性フレキソ版用組成物を感光して得られるフレキソ版。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/00, G03F7/033

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/00, G03F7/033Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-73921 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 17 March, 1998 (17.03.98), Claims; Par. No. [0020] & EP 819984 A1 & DE 19628541 A	1-4, 9, 10
A	JP 10-31303 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 February, 1998 (03.02.98), Claims; Par. No. [0057] & EP 784232 A1 & US 6025098 A1 & WO 1996/10218 A1	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 November, 2004 (24.11.04)Date of mailing of the international search report
14 December, 2004 (14.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/013939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-519465 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 02 July, 2002 (02.07.02), Full text & EP 1091998 A & US 2002/45129 A1 & WO 2000/546 A1 & BR 9911536 A & CA 2335977 A & AU 5409099 A & TW 467936 B	1-10
A	JP 2002-534714 A (Kraton Polymers Research B.V.), 15 October, 2002 (15.10.02), Full text & EP 1171803 A & US 6326127 B1 & WO 2000/41036 A1 & AU 2104600 A	1-10
A	JP 2002-72457 A (BASF Drucksysteme GmbH), 12 March, 2002 (12.03.02), Full text & EP 1158364 A2 & US 2002/1775 A1	1-10
A	JP 10-288838 A1 (BASF Drucksysteme GmbH), 27 October, 1998 (27.10.98), Full text & EP 871069 A1 & US 6037101 A1 & CN 1204663 A & DE 19715169 A	1-10
A	JP 8-69107 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 12 March, 1996 (12.03.96), Full text & EP 696761 A1 & DE 69501986 C	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 G03F7/00, G03F7/033

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 G03F7/00, G03F7/033

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-73921 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌム ール・アンド・カンパニー) 1998.03.17, 【特許請求の 範囲】，【0020】 & EP 819984 A1 & DE 19628541 A	1-4, 9, 10
A	JP 10-31303 A (日本ゼオン株式会社) 1998.0 2.03, 【特許請求の範囲】，【0057】 & EP 784 232 A1 & US 6025098 A1 & WO 19 96/10218 A1	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文書又は他の文書の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文書（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文書
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 11. 2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中澤 俊彦

2H 9-2-21

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2002-519465 A (シエル・インターナショナル ・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴェー) 2002. 07. 02, 全文 & EP 1091998 A & US 2002 /45129 A1 & WO 2000/546 A1 & B R 9911536 A & CA 2335977 A & A U 5409099 A & TW 467936 B	1-10
A	JP 2002-534714 A (クレイトン・ポリマーズ・リ サーチ・ベー・ベー) 2002. 10. 15, 全文 & EP 1 171803 A & US 6326127 B1 & WO 2000/41036 A1 & AU 2104600 A	1-10
A	JP 2002-72457 A (ビーエーエスエフ ドルクズュ ステーメ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツン グ) 2002. 03. 12, 全文 & EP 1158364 A 2 & US 2002/1775 A1	1-10
A	JP 10-288838 A1 (ビーエーエスエフ ドルクズュ ステーメ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツン グ) 1998. 10. 27, 全文 & EP 871069 A1 & US 6037101 A1 & CN 1204663 A & DE 19715169 A	1-10
A	JP 8-69107 A (シエル・インターナショナル・リサー チ・マートスハツペイ・ベー・ヴェー) 1996. 03. 12, 全 文 & EP 696761 A1 & DE 69501986 C	1-10